

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-009433

(43)Date of publication of application : 17.01.1986

(51)Int.Cl.

C08J 3/16

(21)Application number : 59-130057

(71)Applicant : TECHNOL RISOOSHIZU  
INKOOPOREETETSUDO:KK

(22)Date of filing : 26.06.1984

(72)Inventor : SUGANO GEN

### (54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN MICROSPHERE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To facilitate the production of the titled microspheres useful in the production of sintered microspheres, etc., by disintegrating a melt-blend of resin A and component B incompatible with resin A by immersion in a solvent which is a poor solvent for resin A but is a good solvent for component B and separating particles of resin A.

**CONSTITUTION:** A matrix thermoplastic resin A (e.g., PE or PVC) is melt-blended with a component B incompatible with resin A (e.g., polyethylene oxide) at a temperature higher than any of the melting points of resin A and component B and a mixing ratio at which component B forms a continuous phase and resin A forms a dispersed phase. This melt blend is cooled directly or after it is heated at a temperature higher than any of the melting points of resin A and component B within 2hr. The obtained cooled blend is disintegrated by immersion in a solvent S which is a poor solvent for resin A but is a good solvent for component B (e.g., water) to obtain a suspension comprising solvent S in which component B is dissolved and particles of resin A are dispersed. The particles of resin A are separated from the dispersion. In this way, it is possible to obtain the titled microspheres of a particle diameter of 0.01W100 $\mu$  suitable for use in, for example, sintered microfilters, fluidized bed coatings, electrostatic coatings, sol coatings, solid lubricants, and cosmetic additives.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-9433

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月17日

C 08 J 3/16

7248-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂微小球体の製法

⑯ 特 願 昭59-130057

⑰ 出 願 昭59(1984)6月26日

⑱ 発 明 者 菅 野 弦 鎌倉市笛田860番地11

⑲ 出 願 人 株式会社 テクノロジ 鎌倉市笛田860番地11

ー・リソース・イン

コーポレーテッド

⑳ 代 理 人 弁理士 菅 野 中

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱可塑性樹脂微小球体の製法

## 2. 特許請求の範囲

基材熱可塑性樹脂Aと、Aと相溶性のない成分Bを、Bが連続性でAが分散相を形成する混合比で、AとBの熔融温度以上で熔融混合し、該熔融混合物をそのまま冷却し、またはAとBの熔融温度以上で2時間以内の熱処理をした後冷却して、Aの貴溶媒でかつBの良溶媒である溶媒B中に浸漬して、該熔融混合物を崩壊せしめ、溶媒B中にBが溶解しAの粒子が分散したサスペンションを得て、該サスペンションからAの粒子を分離することを特徴とする粒径0.01 $\mu$ m $\sim$ 100 $\mu$ mの熱可塑性樹脂微小球体の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱可塑性樹脂微小球体の製法に関

するものである。

さらに詳しくは、焼結マイクロフィルター、焼結バッテリーセパレーター、流動度減用、静電塗装用、ゾル塗料用、ハイブリッド(ミクロ複合材料)用素材、固体潤滑剤、化粧品添加剤等の用途に供するに適した粒径0.01 $\mu$ m $\sim$ 100 $\mu$ mの熱可塑性樹脂微小球体の製法に関するものである。

従来、熱可塑性樹脂微小球体の製法としては、エマルジョン重合法によるラテックスの製造方法、機械的粉砕法、熱可塑性樹脂を溶剤に溶解させた後冷却する沈澱法等が知られている。

しかし、エマルジョン重合法は、粒径3 $\mu$ m以上の大粒径ラテックスを製造することが困難であり、冷凍凝集法、加圧凝集法等の複雑な手段を必要とする。また、エマルジョン粒子をそのままの粒径で単離することが困難であり、凝集しやすい。また、エマルジョン重合法では、物性改良の目的で、熱可塑性樹脂微小球体内部に充填剤、可塑剤等を添加することが困難である。

また、機械的粉砕法では、真球状の微小球体を得ることが困難であり、粒径のコントロールも困難である。

沈澱法は、長時間を要し、条件のコントロールが厳しく、粗大な塊状物ができ易く、収率もきわめて低い。

本発明は、上述した欠点の無い熱可塑性樹脂微小球体の製造方法を提供するものである。即ち、本発明は、基材熱可塑性樹脂Aと、Aと相溶性のない成分Bを、Bが連続相でAが分散相を形成する混合比で、AとBの熔融温度以上で熔融混合し、該熔融混合物をそのまま冷却し、またはAとBの熔融温度以上で2時間以内の熱処理をした後冷却し、Aの貧溶媒でかつBの良溶媒である溶媒B中に浸漬して、該熔融混合物を崩壊せしめ、溶媒B中にBが溶解しAの粒子が分散したサスペンションを得て、該サスペンションからAの粒子を分離することを特徴とする粒径 $0.01\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂微小球体の製法である。

イド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリブテン、ワックス、天然ゴム、合成ゴム例えばポリブタジエン、スチレン～ブタジエン共重合ゴム、石油樹脂等も使用できる。

しかし、例示した熱可塑性樹脂Aと成分Bの全てを、任意の組み合わせで用いることができるのではなく、AとBは相溶性の無い組み合わせを選ばなければならない。

本発明において、AとBの相溶性の無い組み合わせを選ぶ方法は次のようにすればよい。熱可塑性樹脂A30容積%と成分B70容積%をAとBの熔融温度以上で熔融混合し、該熔融混合物を熱プレス成形して厚み $0.5\text{mm}$ のシートとし、Aの貧溶媒でかつBの良溶媒である溶媒B中に浸漬して、1時間攪拌し、該シートが崩壊してサスペンションを形成した場合、AとBは相溶性の無い組み合わせである。

本発明において、熱可塑性樹脂A又は成分Bが、使用温度における溶媒に、1重量%以上の濃度で溶解する場合、該溶媒はA又はBに対して良

溶媒であるといひ、1重量%未満の濃度しか溶解しない場合、該溶媒はA又はBに対して貧溶媒であるという。

本発明における熱可塑性樹脂Aは、微小球体を形成するための基材である。熱可塑性樹脂Aの好ましい例は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド類例えばナイロン6、ナイロン66、ポリエステル類例えばポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリアセタール、ポリスルホン、アクリロニトリル～スチレンコポリマー、エチレン～酢酸ビニルコポリマー、エチレン～アクリル酸コポリマー、エチレン～プロピレンコポリマー、熱可塑性弾性体例えばスチレン～ブタジエンブロックコポリマー等である。

本発明における成分Bは、熱可塑性樹脂Aを分散させて微小球体を形成させるための連続相を成すものである。

成分Bの好ましい例は、前述した熱可塑性樹脂Aの例示ポリマー及び、それらの他に、ポリアルキレンオキサイド類例えばポリエチレンオキサ

この溶解テストは、所定温度の溶媒に、厚み $0.5\text{mm}$ 程度のフィルム状又は粉末状の試料を1重量%添加して、2時間充分に攪拌し、判定できる。

本発明において、Bが連続相でAが分散相を形成する混合比とは、通常はBが50容積%以上でAが50容積%未満の混合比であるが、詳細には、この混合比がずれる場合があり、次のようにして判定できる。即ち、相溶性の無いAとBを、所定の混合比で、AとBの熔融温度以上で熔融混合し、該熔融混合物を熱プレス成形して厚み $0.5\text{mm}$ のシートとし、Aの貧溶媒でかつBの良溶媒である溶媒B中に浸漬して、1時間攪拌し、該シートが崩壊してサスペンションを形成した場合、該混合比は、Bが連続相でAが分散相を形成する混合比であると判定できる。

本発明において、AとBとを熔融混合する際、

AとBの熔融温度以上で実施する必要がある。  
 そうしなければ、Aがきれいな微小球体となって  
 B相中に分散する構造の混合物がえられない。

本発明において、熔融混合する方法は特に限定されない。例えば、ロール、パンパリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機等によって実施できる。

本発明において、AとBの熔融混合物を冷却後そのままAの良溶媒でかつBの良溶媒である溶媒B中に浸漬してもよい。この場合、熔融混合物を冷却後クラッシャー等で粉碎したり、ペレタイザーでペレット化したり、押出機、ロール等でシート状に成形したものを溶媒B中に浸漬してもよい。

また、AとBの熔融混合物をAとBの熔融温度以上で、2時間以内せん断変形力の働かない状態で熱処理した後、溶媒B中に浸漬してもよい。

この場合、熔融状態で熱処理している間に、A相が更にきれいな真球状になり、また、A相同志が凝集し、粒径の大きな真球状に成長して行く。

サスペンションが得られる。

該サスペンションからAの微小球体を分離する方法は、特に限定されない。例えば、遠心分離法、濾過法、沈降法、浮遊分離法、蒸発法等によって実施出来る。この際、溶媒Bによって数回洗浄することが望ましい。

このようにして得たAの微小球体の形状および粒径は、走査電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡等によって観察、測定できる。

本発明においては、熱可塑性樹脂Aと成分Bに加えて、必要に応じて、炭酸カルシウム、二酸化けい素、二酸化チタン、クレー、硫酸カルシウム、カーボンブラック等の充填剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、架橋剤等を適量添加することにより、該添加剤を含有したAの微小球体を製造する事もできる。

また、Aの微小球体が形成しやすいようにするために、界面活性剤、ポリマー、オリゴマー等を適量添加してもよい。

従って、この熱処理時間のコントロールにより、粒径を容易にコントロールする事が出来る。

熱処理する方法は特に限定されない。例えば、熔融混合物をクラッシャー粉碎物、ペレット、シート等の形状にして、AとBの熔融温度以上の所定温度に設定された恒温槽に入れて、所定時間静置する。この場合、空気中でもよいが、時間が長い場合は、窒素ガス中とかAとBの良溶媒中で熱処理したほうが劣化を防止できる。また熱処理方法として、AとBの熔融混合物を押出成形、インフレーション成形、ロール成形等によりシート状又はストランド状に成形し、該成形物が冷却固化するまでの時間を、冷却条件のコントロール、または加熱により、調節してもよい。尚、熱処理時間が2時間以上では、劣化が生じて好ましくない。

本発明において、AとBの熔融混合物を、溶媒B中に浸漬して攪拌すると、逆脱相を形成している成分Bが溶解するために、該熔融混合物が崩壊して、熱可塑性樹脂Aの微小球体がけん濁した

次に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

#### (実施例-1)

第1表に示した配合処方で、第2表に示した熔融混合条件で混練し、熔融混合物を冷却後、クラッシャーで粉碎し、第2表に示した溶媒B中に浸漬し、約30分間攪拌して、サスペンションを得た。このサスペンションをマイクロフィルターにより濾別し、第2表に示した粒径分布のシャープなナイロンの微小球体を得た。

#### (実施例-2)

第2表に示した配合処方で、まず、ポリ塩化ビニルに、DOP、ジブチル錫マレート、VLTN-5(川研ファインケミカル製・滑剤)をドライブレンドし、1時間放置して、DOPをポリ塩化ビニルに含浸させた後、第2表に示した熔融混合条件でポリエチレンオキサ이드と混練し、熔融混合物を冷却後、クラッシャーで粉碎し、押出機〜Tダイにより、厚み1mmのシートに成形した。このシートを第2表に示した溶媒B中に浸漬

し、約20分間攪拌してサスペンションを得た。

このサスペンションを離別し、第2表に示した粒径分布のシ・ブをポリ塩化ビニルの微小球体を得た。

(実施例-3)

実施例2のTダイ成形シートを、190℃の空気恒温槽中で10分間熱処理し、冷却後、実施例2と同様の溶媒処理を実施し、ポリ塩化ビニルの微小球体を得た。この微小球体は、実施例2のものよりも、さらにきれいな真球状であり、粒径は1~6μmであり、実施例2のものよりも大きくなり、成長した事が分かる。

(実施例-4)

実施例2のTダイ成形シートを、190℃の空気恒温槽中で30分間熱処理し、冷却後、実施例3と同様に、粒径5~20μmのポリ塩化ビニルの微小球体を得た。この微小球体は実施例3のものよりもさらに大きく成長した事が分かる。

(実施例-5)

実施例2のTダイ成形シートを、190℃の

酸素ガス気流恒温槽中で90分間熱処理し、冷却後、実施例3と同様に、粒径50~100μmのポリ塩化ビニルの微小球体を得た。この微小球体は実施例4のものよりもさらに大きく成長した事が分かる。

(実施例-6~実施例-10)

第1表に示した配合処方、第2表に示した溶融混合条件、溶媒処理条件の下に、実施例-1と同様に実施し、第2表に示した粒径分布を有する熱可塑性樹脂Aの微小球体を得た。

	熱可塑性樹脂A	成分B	その他の添加成分
実施例-1	6ナイロン 40密積部 (東レ株式会社M1021)	ポリエチレンオキサイド60密積部 (平均分子量10万~25万)	なし
実施例-2	ポリ塩化ビニル 40密積部 (平均重合度700)	ポリエチレンオキサイド60密積部 (平均分子量10万~25万)	DOP10密積部、 フタル酸ジブチル2密積部、 硬質VEIN-51密積部
実施例-6	ポリエチレン 45密積部 (密度0.968、MI=5.5)	ポリエチレンオキサイド55密積部 (平均分子量30万~50万)	なし
実施例-7	ポリプロピレン 30密積部 (MI=2)	ポリエチレングリコール70密積部 (平均分子量1000)	なし
実施例-8	ポリスチレン 35密積部 (MI=5)	ポリエチレンオキサイド65密積部 (平均分子量10万~25万)	なし
実施例-9	ポリエチレン 50密積部 (密度0.955、MI=0.9)	ポリメタクリレート50密積部 (MI=13)	二酸化ケイ素粉末30密積部、 平均粒径160 オキシステローム
実施例-10	ポリエチレンテレフタレート 40密積部	オレフィン/ブタジエン共重合体60密積部、 ステレン25密積部、 粘度50	なし

第1表

	溶融混合条件	溶媒S	微小球体の粒径分布
実施例-1	ニーダー 240~250℃、10分	水、室温	2~3μm
実施例-2	パンバリーミキサー 190~200℃、10分	水、室温	0.5~1μm
実施例-6	ニーダー 180~200℃、15分	水、100℃	1~3μm
実施例-7	ローラー 180~200℃、10分	水、室温	0.1~2μm
実施例-8	ニーダー 180~220℃	水、室温	0.01~0.03μm
実施例-9	単軸押出機 200~250℃	アセトン、室温	2~4μm
実施例-10	2軸押出機 250~270℃	トルエン、70℃	1~5μm

第2表